#### ⑫ 公 開 特 許 公 報(A) 平3-200761

@Int. Cl. 3

識別記号

平成3年(1991)9月2日 ❸公開

C 07 C 381/12 C 08 F 4/20 C 08 G 59/68

MEJ NKL 7188-4H 8016-41 8416 - 41

庁内整理番号

審査請求 未請求 請求項の数 7

50発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物およびその製造方法

願 平2-289908 ②特

頤 平2(1990)10月25日 22出

優先権主張

每平1(1989)10月31日每日本(JP)旬特願 平1-285670

個発 明 者 浜 津 富 三 男

也

山口県熊毛郡田布施町大字麻郷911番地の4

⑫発 明 署 tli 良成 逵

山口県熊毛郡田布施町麻郷団地75番地

⑫発 明 者

本 . 小 泉

山口県熊毛郡平生町大字平生村742番地-1

⑪出 願 人 三新化学工業株式会社

山口県柳井市大字柳井150番地

## 明 細 婁

# 1. 発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物およびその製造 方法

# 2. 特許請求の範囲

1) 一般式(I) で表わされるジアルキルスルホ ニウム化合物。

$$Q = \bigoplus_{R_4}^{R_1} S = \bigoplus_{R_4}^{R_3} X = (1)$$

(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基,アセ トキシ茲,ベンシルオキシカルポニルオキシ基。 ×ジメチルアミノ基を、R₁, R₂は独立して水素。 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基のいずれかを、R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>は 独立してC1~C4のアルキル基のいずれかを示す。 Xは、SbFc.PFc.AsFc,BF4を示す。)

2) ジアルキルスルホニウム化合物が4ーアセト キシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフル オロアンチモネートである特許請求の範囲第1項 記載のジアルキルスルホニウム化合物。

- 3) ジアルキルスルホニウム化合物が4ーペンジ ルオキシカルポニルオキシフェニルジメチルスル ホニウム ヘキサフルオロアンチモナートである 特許請求の範囲第1項記載のジアルキルスルホニ ウム化合物。
- 4) ジアルキルスルホニウム化合物が4-ジメチ ルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサ フルオロアンモナートである特許請求の範囲 第1項記載のジアルキルスルホニウム化合物。
- 5) 一般式 (II) で表わされるジアルキルスルホ ニウム化合物と、MSbFs, MPFs, MAsFs (Mはアル カリ金属またはNHa)のいずれかから、特許。 請求の範囲第1項記載の一般式(1)で表わされ るジアルキルスルホニウム化合物を製造する反応 において、反応溶媒がメタノール、アセトン、 酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルから 週ばれる1種または2種以上の無水あるいは含水 溶媒であることを特徴とする、特許請求の範囲 第1項記載の一般式(1)で表わされるジアルキ ルスルホニウム化合物の製造方法。

-407<del>-</del>

$$Q - \bigoplus_{R_2}^{R_1} - S = \bigoplus_{R_4}^{R_2} - Y - (II)$$

(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基, アセトキシ基, ベンジルオキシカルボニルオキシ基, ジメチルアミノ基を、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は独立して水素, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基のいずれかを、R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>は独立してC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基のいずれかを示す。 Y は、塩素、メチル硫酸を示す。)

6) 一般式(皿) で表わされるジアルキルスルホニウム化合物と、Rs-Zで表わされるハロゲン化物を、第三級アミンの存在下、アセトニトリルおよび/または酢酸エステル中で反応させることを特徴とする、一般式(N)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物の製造方法。

$$HO - \bigotimes_{R_2}^{R_1} S \underset{R_4}{\overset{R_3}{\smile}} X \qquad (III)$$

の効果を有する新規ジアルキルスルホニウム 化合物およびその製造方法に関する。

# (従来技術)

従来、カチオン重合性化合物の重合硬化開始剤として、特開昭54-53181号にはpーヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート類が、特開昭58-37003号にはジアルキルペンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート類が公知である。また、特開昭50-29511号にはpーヒドロキシフェニルペンジルスルホニウム化合物について関示されており、米国特許第4034046号にはpーヒドロキシフェニルペンジルスルホニウム ハロゲン化物について開示されている。しかしながら、4-置換オキシまたは4-(ジメチルアミノ)フェニルジアルキルスルホニウムのポリフルオロ(亜)金属塩は公知ではない。

〔発明の構成〕

本発明は、一般式(1)

$$R_{5}O - \bigoplus_{R_{7}}^{R_{1}} S = \bigoplus_{R_{4}}^{R_{3}} X^{-} \qquad (IV)$$

(ただし、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は独立して水素, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の アルキル基のいずれかを、R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>は独立して C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基のいずれかを、R<sub>5</sub>はメト キシカルボニル基, アセチル基, ペンジルオキシ カルボニル基を示す。Xは、SbF<sub>6</sub>.PF<sub>6</sub>,AsF<sub>6</sub>,BF<sub>4</sub> を、Zはハロゲンを示す。)

7) 第三級アミンがトリエチルアミン,トリメチルアミン, Nーメチルモルホリンのいずれか1種もしくは2種以上である特許請求の範囲第6項 記載のジアルキルスルホニウム化合物の製造方法。 3. 発明の詳細な説明

# (産業上の利用分野)

本発明は新規なジアルキルスルホニウム化合物、 およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、 光および熱硬化組成物の硬化開始剤として有用 であり、特にエポキシ樹脂やスチレンなどのカチ オン重合性ビニル化合物の重合硬化開始剤として

$$Q - \bigoplus_{R_2}^{R_1} - S \stackrel{R_3}{\longleftarrow} \times X^- \qquad (1)$$

(ただしQはメトキシカルボニルオキシ基,アセトキシ基,ベンジルオキシカルボニルオキシ基,ジメチルアミノ基を、 $R_1$ ,  $R_2$ は独立して水素, $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを、 $R_3$ ,  $R_4$ は独立して $C_1 \sim C_4$ のアルキル基のいずれかを示す。Xは、 $SbF_6$ ,  $PF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $BF_4$ を示す。)で表わされる新規ジアルキルスルホニウム化合物、

およびその合成法に関するものであり、本化合物 は前記のとおり、4 一置換オキシまたは4 ー (ジメチルアミノ) フェニルジアルキルスルホニ ウムの(亜) 金属ポリフロリドを要件としており、 ここに新規性が存在する。

本化合物は、相当するジアルキルスルホニウム クロリド、あるいはジアルキルスルホニウム メチルサルフェートを出発原料として所定の酸の アルカリ金属塩またはアンモニウム塩、例えば NaSbFa、KSbFa、NaPFa、XPFa、NaAsFa、KAsFa。 NIII-ISDF®のいずれかと所定の無水または含水有機溶媒中で反応させて合成する。この 合の有機溶媒としては、メタノール、アセトン、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルである。これ以外の例えばペンゼン、トルエン類では、無機塩を実質上溶解させないため、反応しない。また、DMF、DMSO類では、その溶解性のため、反応そのものは進行するものの、高沸点のために当該反応系からの除去が困難である。

また、第2の合成法としては、4ーヒドロキシフェニルジアルキルスルホニウム化合物のヒドロキシ基を、クロル炭酸メチルや塩化アセチル、よう化アセチルといった酸ハロゲン化物と、第三級アミンの存在下に反応させて、4ー置換オキシフェニル ジアルキルスルホニウム化合物を得る方法をも提案する。この方法の反応溶媒は、酢酸エチル類およびアセトニトリルである。その他の溶媒では好ましい結果が得られない。例えば、水やメタノールやエタノールといったプロトン性溶媒では酸ハロゲン化物と反応する。ペンゼンに

結晶性を上げ、これによって良好な安定性が得られる。

# 〔実施例〕

以下、実施例にて本発明を詳細にするが、 本発明は下記のみに限定されるものではない。 実施例1

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4ーアセトキシフェニルジメチルスルホニウムメチルサルフェート 9.25g (0.030 モル)をメタノール200mlに溶解させ、撹拌しながら、KSbF。8.24g (0.030モル)の粉末を加え、更に1時間撹拌する。反応被を減圧漁船し、残液を酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル層を水洗、乾燥後、濃縮する。残液から白色結晶の4ーアセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート10.91g (収率84.0%)を得る。

融 点 153.0~156.0℃ IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 代表される芳香族溶媒では、生成物を溶解させないためその純度を低下させる。DMF, DMSOに代表される極性溶媒では反応はするものの、溶媒の沸点が高いために反応系からの除去中に当該生成物が分解するなど、除去が困難である。

また、反応温度は20℃以下が好ましく、生成物の分解を避ける意味から、5℃以下が特に好ましい。脱ハロゲン化水素剤として添加する第三級アミンは、トリエチルアミン,トリメチルアミン,Nーメチルモルホリン等が好ましく、これらは、1種もしくは2種以上の混合であってもさしつかえない。

# (作用)

本発明の新規化合物は、光および/または熱 硬化組成物の硬化開始剤として有用であり、特に エポキシ樹脂やスチレンなどのカチオン重合性 ビニル化合物の重合硬化開始剤としての効果を 有している。

即ち、本来不安定なスルホニウム化合物のアニオン部をSbFe, PFe, AsFe, BF4に置き換えることで、

1765, 1200, 660

NMR (Acetone-d<sub>6</sub>) ppm

 $\delta = 2.33 (3H, S, CH_{1}COO-)$ 

 $\delta = 3.49 (6 H, S, -S^*(CH_3)_2)$ 

 $\delta = 7.43 - 8.24$  (4H, dd,

 $-C_{6}H_{4}-)$ 

元素分析 C10H13O2SSbF6

理論館 C; 27.78%, H; 3.03%

潤定値 C; 27.65%, H; 3.01% 実施例2

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4ーアセトキシフェニルジメチルスルホニウム クロライド6.98g(0.030モル)を原料 とし、実施例1と同様な方法で合成し、4ーアセ トキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフ ルオロアンチモネート11.09g(収率85.4 %)を得る。

## 実施例3

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニ

ウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成 4ージメチルアミノフェニルジメチルスルホニ ウムクロライド 2.18 g (0.010モル) を 原料とし、実施例1と同様な方法で合成し、4ー ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート 2.55 g (収率 60.9%) を得る。

融 点 151.0~153.0℃ IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 1600,1375,1000, 655

NMR (Acetone-d<sub>6</sub>) ppm  $\delta = 3.11 (6 \text{ H, S, } -\text{N}(C \text{ H}_{2})_{2})$   $\delta = 3.33 (6 \text{ H, S, } -\text{S}^{*}(C \text{ H}_{2})_{2})$   $\delta = 6.87 \sim 7.91 (4 \text{ H, dd,}$  $-\text{C}_{6}\text{H}_{2}-)$ 

元素分析 C10H16NSSbF6 理論値 C;28.73%,H;3.85% 測定値 C;28.54%,H;3.65% 実施例4

元素分析 C:6H:7O:SSbF: 理論値 C;36.64%,H;3.24% 測定値 C;36.68%,H;3.25% 実施例5

4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート の合成

4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート 5.86 g (0.015モル)をアセトニトリル50mlに 溶解させ、10℃以下でトリエチルアミン 1.62g (0.016モル)を加え、5℃以下でクロルギ酸メチル1.51g (0.016モル)を流下する。3時間撹拌後、副生するトリエチルアミンの塩酸塩をろ過して除き、アセトニトリル間を滅圧濃縮する。残渣を再結晶し、白色結晶の目的物6.26g (収率93.0%)を得る。

触点 140.0~143.0℃ IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 1.760,1275,1235, 4 - ベンジルオキシカルボニルオキシフェニル ジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモ ネートの合成

4 ーベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム メチルサルフェート 4.00g(0.010モル)をメタノール250mlに溶解させ、撹拌しながら、KSbF。2.75g(0.010モル)の粉末を加える。以下、実施例1と同様にして白色結晶の4ーベンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムへキサフルオロアンチモネート4.22g(収率80.3%)を得る。

融 点  $164.0 \sim 166.5 °$ C

IR (KBr)  $cm^{-1}$  1770, 1220, 660NMR (Acetone-d<sub>6</sub>) ppm  $\delta = 3.53 (6H, S, -S^{*}(CH_{3})_{2})$   $\delta = 5.36 (2H, S, C_{6}H_{5}CH_{2}-)$   $\delta = 7.45 \sim 8.30 (9H, m, C_{6}H_{5}CH_{2}-, -C_{6}H_{4}-)$ 

660

NMR (Acetone-d<sub>6</sub>) ppm  $\delta = 3.54$  (6H, S,  $-S^{+}(CH_{3})_{2}$ )  $\delta = 3.93$  (3H, S,  $CH_{3}OCOO-$ )  $\delta = 7.55 \sim 8.28$  (4H, dd,  $-C_{6}H_{4}-$ )

元素分析 C16H13O1SSbF6 理論値 C; 26.75%, H; 2.92% 測定値 C; 26.95%, H; 2.88% 実施例6~9

実施例3と同様に、所定のヒドロキシフェニルスルホニウム化合物の水酸基に所定の酸クロライドを作用させる方法により、各種のスルホニウム化合物を合成した。収率、ならびに物性値を次表に示した。表中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>,Q,Xについては、発明の詳細な説明の欄に記収された化学式に使用した記号と同一である。

(以下余白)

卖施例	R,	R <sub>2</sub>	R,	R.	Q	x	収率	融 点	IR	N M R (pps)	元 泉 分 析 (X) ( )は理論値	
		l					(%)	(℃)	ca-1		С	н
 6	3-C1	н	сн,	сн,	74145	SbF.	84.9	142.5 ~ 145.0	1785 1230 660	2.41(3H, S, CH <sub>1</sub> C00-) 3.59(6H, S, -S ) CH <sub>1</sub> 7.62~8.42(3H, m, -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> C1-)	25.13 (25.69)	2.44 (2.59)
7	3-C1	н	СН 3	СНз	メトキシ カルネ*ニル オキシ	SbFe	70.8	163.0 ————————————————————————————————————	1768 1190 655	3.59(6H,S,-S <sup>CH<sub>1</sub></sup> ) CH <sub>1</sub> 3.97(3H,S,C <u>H<sub>1</sub>0C00</u> -) 7.73~8.43(3H,m,-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> C1-)	25.12 (24.84)	2.24 (2.50)
8	н	н	СН₃	СНз	7七)キシ	PFc	81.4	132.0 ~ 133.5	1760 1200 860	2.31 (3H, S, C <u>H<sub>1</sub></u> ccoo-)  3.46 (6H, S, -S C <u>H<sub>1</sub></u> 7.41~8.26 (4H, dd, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -)	35.01 (35.10)	3.72 (3.83)
9	3-t- Bu	5-t- Bu	СН₃	СНэ	<b>プセトキ</b> シ	SbFs	56.8	137.0 ~ 138.0	1735 1210 660	1.39(18H, S, -C (CH <sub>2</sub> ), × 2) 3.45(6H, S, -S'CH <sub>1</sub> 2.32(3H, S, CH <sub>1</sub> COO-) 7.42(2H, S, -O-) H	39.51 (39.65)	5.17 (5.36)

# (発明の効果)

木雅明の新規ジアルキルスルホニウム化合物は、 高純度を必要とするエポキシ硬化開始剤、更に 工業用中間原料として有利である。また本製造法 によれば、簡単な操作で収率よく、しかも効果的 にまた経済的に新規ジアルキルスルホニウム化合 物を製造することが可能である。よって所期の 目的を達成する。

特許出願人

三新化学工業株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第2区分 【発行日】平成9年(1997)6月17日

[公開番号] 特開平3-200761 [公開日] 平成3年(1991) 9月2日 [年通号数] 公開特許公報3-2008 [出願番号] 特願平2-289908 [国際特許分類第6版]

C07C 381/12

C08F 4/20 MEJ

C08G 59/68 NKL

[FI]

C07C 381/12

7106-4H

C08F 4/20

MEJ 8930-4J

C08G 59/68

NKL 8416-4J.

**多级独正署** 

**」**(0 H 2 7 日 **通** 

特炸厅長官股

| 事件の表示

平成2年特許額 第289908号

3 発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物

3 補正をする者

事件との関係 特許出頭人

展所 山口県初井市大字明井150番地名 三級化学工業株式会社

代表取郑及社员 何間 杏太郎

4 補正の対象 明細書

明報書 5 補正の内容

- (1) 発明の名称を「ジアルヤルスルホニウム化合物」と補正する
- (2) 明和書を別紙のように補正する

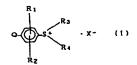
比上

9) A W

## 1. 発明の名称

ジアルキルスルホニウム化合物

- 3. 特許請求の範囲
- 1) 一般式(J)で表わされるジアルキルスルホニウム化合物。



(ただし口はメトキシカルポニルオキシ基。アセトキシ基。ペンジルオキシカル ポニルオキシ基。ジメチルアミノ番を、Ri。Rzは独立して水果。Ci〜C4のア ルキル基のいずれかを、Ra。R4は独立してCi〜C4のアルキル基のいずれかを 示す。Xは、SbFa.Ffa.Asfa.W4を来す。)

2) ジアルキルスルホニウム化合物がイーアセトキシフュニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートである請求項1に記載のジアルキルスルホニウム化合物。

# 3. 発明の許価な規則

## (截梁上の利用分野)

本発明は耐機なジアルキルスルホニウム化合物に関する。さらに呼しくは、先対 よび飛硬化組成物の硬化関約剤として有用であり、特にエポキシ関節やスチレン などのカチオン取合性ビニル化合物の重合硬化関始剤としての効果を有する新復 ジアルキルスルホニウム化合物に関する。

# (従未拉布)

従来、カチオン重合性化合物の重合硬化関始剤として、特開昭 5 4 - 5 3 1 8 1 号には p- ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサブルオロアルセネ ート類が、特別昭 5 8・3 7 0 0 3 号にはジアルキルペンジルスルホニウム ヘ キサフルオロアンチモネート 関が公知である。また、特開昭50-29511号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム化合物について関示されており、米国特許第4034048号には p-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム ハロゲン化物について関示されている。しかしなが5、4-製造オキシフェニルジアルキルスルホニウムのポリブルオロ(更) 金銭をは公知ではない。( 矢切の模成)

本発明は、一般式(1) で表わされる研擬ジアルキルスルホニウム化合物に関す るものであり、本化合物は前記のとおり、4一度機オキシフェニルジアルキルス ルホニウムの(重)金属ポリフロリドを繋件としており、ここに質点性が存在する。

(ただし Qはメトキシカルボニルオキシ高。アセトキシ高。ペンジルオキシカルボニルオキシ蓋。ジメチルアミノ苗を、R1、R2は独立して水沼。 $C_1 \sim C_4 o \mathcal{P}$  ルキル笛のいずれかを、R5、R4は独立して $C_1 \sim C_4 o \mathcal{P}$  アルキル猫のいずれかを示す。Xは、SDFa.PFe.A3Fa.BFaを示す。)

本化合物は、間当するシアルキルスルホニウムクロリド、あるいはシアルキルスルホニウム メチルサルフェートを出発原料として房定の酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、何えばNaSbPa、KSbPa、RaPFa、EPFa、EndaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、EdaPa、この場合の有機所成としては、メタノール、アセトン、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリルである。これ以外の何えばベンゼン、トルエン類では、無限塩を寅賈上降解させないため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質では、その溶解性のため、反応しない。また、DMF、DMSの質には影響によるものの、高端点のために影響にあるもの

8.24g(0.030モル)の粉末を加え、更に1時間機学する。反応液を遺 圧嚢縮し、残垣を砂除エチルで検出する。砂康エチル層を水砂、乾燥後、蟾蜍する。 残産から白色結晶のイープセトキンフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート10.91g(収率84.0%)を何る。

# A 153.0~156.0C

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>

1765, 1200, 860

NMR (Acetone-de) pos

 $\delta = 2.33 (3H. S. CH<sub>3</sub>COO-)$ 

 $\delta = 3.49$  (6H, S,  $-3*(CH_3)_2$ )

8=7.43~8.24 (4H, dd, -CaH4-)

元素分析 C10H13O2SSbPe

理論語 C:27.78%, H:3.03%

耐定値 C; 27.65%. H; 3.01%

## 実施例2

4 - アセトキシフェニルジメテルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム クロライド 6.98g (0.0 30モル) を取料とし、実施例1と同様な方数で含成し、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート11.09g (収率85.4%) を得る。

# 突旋何3

4-ジメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4 ージメチルアミノフェニルジメチルスルホニウムクロライド2.18g (0.010 でル) を飲料とし、実施内1と阿様な方法で令成し、4 ージメチルアミノフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート2.55g (収率80.9%) を得る。

# # 151.0~153.0℃

#### **散去が函数である。**

また、第2の合成店としては、4ーヒドロキシブェニルジアルキルスルホニウム化合物のヒドロキシ基を、クロル炭酸メチルや塩化アセチル、よう化アセチルといった酸ハロゲン化物と、第三級アミンの存在下に反応させて、4ー環機 オキシフェニル ジアルキルスルホニウム化合物を得る方法をも提案する。この方法の反応母妹は、応徳エチル類与よびアセトニトリルである。その他の治域では好ましい結果が得られない。例えば、水やメタノールやエタノールといったプロトン性倍度では酸ハロゲン化物と反応する。ペンゼンに代恵される万参類海縄では、生成物を可解させないためその経度を経下させる。DMF、DMSOに代表される極性冷器では反応はするものの、溶媒の形成が高いために反応不からの放金中に当球生成物が分所するなど、除去が困難である。また、反応保度は 20で以下が好ましく、生成物の分所を避ける意味から、5で以下が物に行ましい。以ハロゲン化水 京新として近加する第三級アミンは、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリメチルアミン、トリメチルモルホリン等が行ましく、これらは、1種もしくは2種以上の保合であってもさしつかえない。

#### (FA)

本発明の新規化合物は、先および/または無理化組成物の硬化関始剤として有用であり、特にエポキン関節やスチレンなどのカチナン重合性ビニル化合物の重合低化関的剤としての効果を有している。即ち、本来不安定なスルホニウム化合物のアニオン磁をSbio、PFo、APFo、B74に置き換えることで、結晶体を上げ、これによって及行な安定性が行りれる。

#### (灾战例)

以下、 突施例にて本発明を評論にするが、 本発明は下記のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

\*

4-アセトキンフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートの合成

4-アセトキシフェニルジメチルスルキニウム メチルサルフェート 9.2 5g(0.030モル) をメタノール200mlに自解させ、複件しながら、KSbPo

IR (KBr) cm-1 1600, 1375, 1000, 655

NMR (Acetone-de) pps

a= 3.11 (6 H. S. -N(C11a)2)

J=3.33 (6H, S, -S+(CH))2)

8=0.87~7.91 (411, dd, -CaH4-)

元素分析 CioHisNSSbFs

理論値 C;28.73%, H;3.85%

**御定位 C:28.54%. H;3.85%** 

## 突旋例4

4ーベンジルオキシカルポニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサ フルオロアンチモネートの合成

4-ペンジルオキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム メチルサルフェート 4.00g(0.010モル)をメチノール250mlに溶解させ、 機材したがら、KSbVg 2.75g(0.010モル)の約末を加える。以下、実 範例1と同様にして白色結晶の4-ペンジルオキシカルボニルオキシフェニルジ メチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート4.32g(収率80.3%) を得る。

æ Æ 164.0~186.5℃

1R (KBr) cm 1770. 1220, 660

NMR (Acetone-do) ppn

a= a. 5 a (611. S. - S\*(C Ha)2)

δ=5 38 (211. S. ベンジルーCH2-)

d=7.45~8.30 (9H. m. CeH5-, -CaH4-)

元類分析 C18H17OsSSbFe

現論紙 C:38.84%. H:3.24%

即准位 C:38.68%, H:3.25%

## 史施例5

4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオ ロアンチモネートの合成

\*

4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート 5.86 g (0.015モル) をアセトニトリル50mlに的録させ、10℃以下でトリエチルブミン1.62 g (0.016モル) を加え、5℃以下でクロルギ酸メチル1.51 g (0.016モル) を調下する。3時間根準後、即生するトリエチルアミンの塩酸塩をろ過して除き、アセトニトリル層を放圧過越する。我族を再結品し、白色結晶の日的物8.26 g (収率93.0%)を得る。

数 点 140.0~143.0℃

IR (KBr) cm-1 1760, 1275, 1235, 860

NMR (Acetone-da) ppm

ā = 3.54 (6H. S. - S+(CH3)2)

 $\delta = 3.93$  (3H, S. CH3OCOO-)

8-7.55-8.28 (4H, dd. -C8H4-)

元末分析 C10H1aOaSSbPs

用油值 C:26.75%, H:2.92%

別定値 C;26.95%, H;2.88%

#### 実施訊8~9

実施例5と同様に、所定のヒドロキシフェニルスルホニウム化合物の木體部に 所定の酸クロライドを作用させる方位により、各種のスルホニウム化合物を合成 した。収率、ならびに物性値を次表に示した。収中、R1~R4。 Q. メについて は、発明の詳細な説明の関に記載された化学式に使用した配針と同一である。

#### (発帯の効果)

本発明の新規ジアルキルスルホニウム化合物は、高絶度を必要とするエポキシ 便化関始剤、更に工業用中間原料として材利である。よって原期の目的を達成する。

<b>实施例</b>	R,	R,	R,	R.	Q	х	収率	融点	ΙŔ	N M R (ppa)	元 <u>兼</u> ダ ( )は耳	元 兼 分 折 (X) ( )は理論値	
							<b>(%)</b>	(°C)	ся <sup>-1</sup>		С	н	
6	3-C1	н	CH <sub>3</sub>	CH3	アセトキン	SbFs	84.9	142.5 ~ 145.0	1785 1230 660	2.41(3H, S, CH <sub>3</sub> (00-) 3.59(6H, S, -5') CH <sub>3</sub> 7.62~8.42(3H, m, -C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> C1-)	25.13 (25.69)	2.44 (2.59)	
7	3-CI	н	CH;	CH <sub>3</sub>	メトキシ カルホ* ニル オキシ	SbFe	70.8	163.0 ~ 164.5	1760 1190 655	3.59(6H, S, -S <sup>-CH<sub>3</sub></sup> ) -CH <sub>1</sub> 3.97(3H, S, CH <sub>1</sub> 0COO-) 7.73~8.43(3H, m, -C <sub>1</sub> H <sub>2</sub> C1-)	25.12 (24.84)	2.24 (2.50)	
8	Ħ	н	CH3	СН₃	72149	PF <sub>6</sub>	81.4	132.0 ~ 133.5	1760 1200 860	2.31 (3H, S, C <u>H<sub>1</sub></u> COO-) C <u>H<sub>1</sub></u> 3.46 (6H, S, -S <sup>+</sup> ) 7.41~8.26 (4H, dd, -C <sub>6</sub> <u>H<sub>1</sub></u> -)	35.01 (35 <sub>-1</sub> 10)	3.72 (3.83)	
9	3-t- Bu	5-t- Bu	CH₃	CH <sub>3</sub>	<b>プセトキシ</b>	SbFe	56.8	137.0 ~ 138.0	1735 1210 660	1.39 (18H, S, $-C(CH_2)$ , $\times$ 2) 3.45 (6H, S, $-S$ , $CH_2$ 2.32 (3H, S, $CH_2$ $CH_3$ ) 7.42 (2H, S, $-O$ , $H$	39.51 (39.65)	5.17 (5.36)	